

62897S-A. A73. BADI.19-03-70.
DT-013020. S39.

Badische Anilin und Soda-Fab AG. *BE.-764518-Q.

A13-A15..

C08f (20-09-71). (pp 7)..

STYRENE-BASED GRAFT POLYMER-PVC COMPSNS.
BY SUSPENSION POLYMSN...

A4-C1, A4-E3A, A10-C3.

3

349

lents of the graft copolymer per g. of C=C groups.

EXAMPLE

4,000 pts. of ethylhexylacrylate was added over 2 hr. to a solution of 8 pts. potassium persulphate, 300 pts. of a 40 % solution of paraffin sodium sulphonates and 8 pts. sodium pyrophosphate in 8,000 pts. water at 80°C, and then held for 3 hr. at 80°C. 3.8 pts. potassium persulphate and 2,600 pts. water were added to 3,550 pts. of the suspension followed by addition over 2 hr. at 65°C of 1,810 pts. styrene 56 pts. butanediol acrylic diester and 5.6 pts. lauroyl peroxide. After mixing 3 hr. at 65°C the suspension contained 38% graft copolymer. 1,280 pts. of this suspension was mixed with 9,100 pts. water, 5 pts. vinyl acetate, 7.5 pts. hydroxypropyl methyl cellulose, 7.5 pts. lauroyl peroxide, 0.75 pts. t-butyl perpivalate and 4,900 pts. vinyl chloride. After polymerisation the product had impact strength of 5.7 kgcm/cm², compared with 1.8 kgcm/cm² for suspension polymerised PVC, and a film of 300 μ thickness was transparent and smooth.

NEW

Transparent, impact resistant vinyl chloride polymers (opt. with up to 20 wt. % comonomers) are prepared in aqueous suspension in presence of an aqueous suspension of 2-25 wt. % (based on dry wt. of pdt.) of a saturated graft copolymer obtained by grafting 75-25 pts. by wt. of a mixture of 60-99% of (α methyl) styrene and 0.1-5 wt. % of crosslinking comonomers (and opt. up to 39.9% of polar ethylenic monomers) onto 25-50 pts. by wt. of a viscoelastic (opt. cross-linked) homo- or copolymer. 25 pts. by wt. of polar ethylenic monomers may opt. be grafted onto this graft polymer.

USE/ADVANTAGE

Sheets and mouldings of the pdt. have high impact strength, provided it contains less than 0.01 milli equiva-

62897S

51

Int. Cl.:

C 08 f, 3/30

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 3/30

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2013 020

Aktenzeichen: P 20 13 020.5

Anmeldetag: 19. März 1970

Offenlegungstag: 30. September 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Schlagfeste, transparente Vinylchloridpolymerisate

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Göttsch, Manfred, Dr.; Hauß, Alfred Friedrich, Dr.;
6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2013020

Pfropfcopolymerisates so gewählt wird, daß es 2 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent, des Feststoffgehaltes im Endprodukt ausmacht. Das Pfropfcopolymerisat muß im wesentlichen gesättigt sein; d.h. es darf keine wesentlichen Mengen an C-C-Doppelbindungen enthalten. Wenn mehr als etwa 0,01 Milliäquivalente C-C-Doppelbindungen in 1 g des Pfropfcopolymerisates sind, dann werden die erfindungsbegründenden Eigenschaften nicht mehr erhalten.

Die Pfropfcopolymerisate werden hergestellt durch 1- oder 2-stufige Pfropfung von monoolefinisch ungesättigten Verbindungen auf ein bei Raumtemperatur zähelastisches Homo- oder Copolymerisat.

Durch den Begriff "bei Raumtemperatur zähelastische Polymerisate" sollen solche Polymerisate gekennzeichnet werden, die bei Raumtemperatur oder auch noch bei etwas niedrigeren Temperaturen verarbeitet, z.B. geknetet werden können. Hierfür kommen also nur weiche Polymerisate oder Mischpolymerisate, die überwiegend weiche Polymerisate bildende Verbindungen enthalten, in Frage. Besonders geeignet sind Polymerisat-Emulsionen von Acrylestern, insbesondere von Polyacrylsäurebutylestern oder Polyacrylsäureäthylhexylestern, oder von Vinylestern, bzw. von Mischpolymerisaten dieser Verbindungen mit anderen polymerisierbaren Verbindungen, z.B. mit Acrylnitril, Styrol, Maleinsäureestern oder Vinyläthern, ferner weiche, amorphe Olefinocopolymerisate, beispielsweise Copolymerisate aus Äthylen und Propylen.

Diese zähelastischen Polymerisate können gegebenenfalls vernetzt sein, beispielsweise dadurch, daß sie in Gegenwart geringer Mengen an mehrfach ungesättigten Verbindungen polymerisiert worden waren. Geeignete mehrfach ungesättigte Verbindungen sind beispielsweise Divinylbenzol, Butandiol-di-acrylat oder Maleinsäurediallylester. Diese Verbindungen reagieren bei der Polymerisation nahezu quantitativ an beiden Doppelbindungen und führen dadurch zu Vernetzung der Polymerisate, so daß also keine Doppelbindungen im Polymerisat ent-

2013020

halten bleiben. Sie unterscheiden sich dadurch von den in der deutschen Patentanmeldung 17.70.999 beschriebenen mehrfach ungesättigten Verbindungen, die nur mit einer Doppelbindung an der Polymerisation teilnehmen, so daß die andere im Polymerisat verbleibt.

Auf 25 bis 50 Gewichtsteile dieser zähelastischen Polymerisate werden in einer ersten Stufe 75 bis 25 Gewichtsteile eines Gemisches aus

60 bis 99,9 Gewichtsprozent Styrol oder α -Methyl-styrol, 0,1 bis 5 Gewichtsprozent vernetzend wirkender Comonomerer und 39,9 bis 0 Gewichtsprozent polarer, monoolefinisch ungesättigter Monomerer

gepfropft. Als vernetzend wirkende Comonomere kommen dabei wieder die vorher genannten mehrfach ungesättigten Verbindungen in Frage. Als polare, monoolefinisch ungesättigte Monomere können beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril, sowie Vinyl-, Acryl- oder Methacrylester mit C_1 - bis C_4 -Alkoholen verwendet werden. Die Pfropfcopolymerisation erfolgt nach bekannten Methoden in wäßriger Emulsion, wobei die üblichen Initiatoren, Emulgatoren, Tenside und Regler verwendet werden. Zweckmäßigerweise wird die Pfropfung direkt anschließend an die Herstellung der zähelastischen Polymerisate in dem selben Ansatz vorgenommen. Auf dieses Pfropfcopolymerisat kann auf dieselbe Weise in einer zweiten Stufe noch einmal gepfropft werden, wobei als Monomere die obengenannten polaren, monoolefinisch ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls wieder zusammen mit vernetzend wirkenden Comonomeren, in Frage kommen.

Es ist überraschend, daß diese Pfropfcopolymerisate dem Endprodukt eine hohe Kerbschlagzähigkeit verleihen, obwohl sie überwiegend aus harte Polymerisate bildenden Monomeren bestehen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Vinylchloridpolymerisate sind glasklar durchsichtig, weisen eine hohe Schlagzähigkeit auf und lassen sich auf Kalandern zu Folien mit beidseitig

glatter, glänzender Oberfläche verarbeiten.

Die in den Beispielen genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht. Die Kerbschlagzähigkeiten wurden bei 0°C nach DIN 53 453 in $\frac{\text{cm} \cdot \text{kp}}{\text{cm}^2}$ gemessen.

Beispiel 1

- a₁) Zu einer Lösung von 8 Teilen Kaliumpersulfat, 300 Teilen des Natriumsalzes von Paraffinsulfonsäuren und 8 Teilen Natriumpyrophosphat in 8 000 Teilen Wasser werden unter Rühren innerhalb von 2 Stunden bei 80°C 4 000 Teile Acrylsäureäthylhexylester gegeben. Man rührt weitere 3 Stunden bei 80°C.
- a₂) Zu 3 550 Teilen dieser Dispersion werden 3,8 Teile Kaliumpersulfat und 2 600 Teile Wasser gegeben und dann werden unter Rühren innerhalb von 2 Stunden bei 65°C 1 810 Teile Styrol, 56 Teile Butandiololdiacrylat und 5,6 Teile Di-lauroylperoxid zugegeben. Man rührt weitere 3 Stunden bei 65°C. Die erhaltene Dispersion enthält 38 Gewichtsprozent Pfropfcopolymerisat.
- b) 1 280 Teile der nach a₂) hergestellten Dispersion werden in einem mit Rührer ausgerüsteten Druckkessel zusammen mit 9 100 Teilen Wasser, 5 Teilen eines teilverseiften Vinylacetats, 7,5 Teilen einer Hydroxypropylmethylcellulose, 7,5 Teilen Dilauroylperoxid, 0,75 Teilen t.-Butylperpivalat und 4 900 Teilen Vinylchlorid vorgelegt. Der Ansatz wird 13 Stunden bei 65°C polymerisiert. Das Endprodukt fällt sehr gleichmäßig fein an und kann nach dem Trocknen direkt verarbeitet werden. Die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit dieses Produktes ergab $5,7 \frac{\text{cm} \cdot \text{kp}}{\text{cm}^2}$. Ein vergleichsweise mitgemessenes reines Suspensions-Polyvinylchlorid ergab $1,8 \frac{\text{cm} \cdot \text{kp}}{\text{cm}^2}$. Eine 300/μ starke Kalanderfolie aus diesem Produkt war glasklar und hatte eine beidseitig glatte Oberfläche.

2013020

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet. Das zähelastische Polymerisat wird jedoch bei seiner Herstellung durch Zugabe von 80 Teilen Butandiolldiacrylat vernetzt. Aus dem Endprodukt wurde eine glasklare Kalandersfolie mit beidseitig glatter Oberfläche hergestellt.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, wobei jedoch bei der Herstellung des zähelastischen Polymerisats statt Butandiolldiacrylat 80 Teile Tricyclodecenylacrylat gemäß der deutschen Patentanmeldung P 17.70.999 zugesetzt wurden. Die Kalandersfolie zeigte eine raue und matte Oberfläche.

Beispiel 4

- a₁) Es wird eine Dispersion wie nach Beispiel 1 a₁) hergestellt.
- a₂) Zu 4 910 Teilen dieser Dispersion werden 3,8 Teile Kaliumpersulfat und 4 575 Teile Wasser gegeben und dann werden unter Rühren innerhalb von 2 Stunden bei 65°C 1 810 Teile Styrol, 56 Teile Divinylbenzol und 5,6 Teile Di-lauroylperoxid zugegeben. Man rührt weitere 3 Stunden bei 65°C.
- a₃) Zu dieser Dispersion werden 2 Teile Kaliumpersulfat gegeben und dann werden unter Rühren innerhalb von 30 Minuten bei 80°C 930 Teile Methacrylsäuremethylester zugegeben. Man rührt weitere 4 Stunden bei 80°C.
- b) 1 280 Teile der nach a₃) hergestellten Dispersion werden bei einer Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid eingesetzt, die wie in Beispiel 1 b) durchgeführt wird. Die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit dieses Produktes ergab $5,6 \frac{\text{cm} \cdot \text{kp}}{\text{cm}^2}$.

Verfahren zur Herstellung von schlagfesten, transparenten Vinylchloridpolymerisaten durch Polymerisation von Vinylchlorid, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20 Gewichtsprozent üblicher Comonomerer, in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wäßrigen Dispersion eines elastomeren Pffropfcopolymerisates, das 2 bis 25 Gewichtsprozent des Feststoffgehaltes im Endprodukt ausmacht, dadurch gekennzeichnet, daß ein im wesentlichen gesättigtes Pffropfcopolymerisat verwendet wird, welches hergestellt worden war durch Pffropfcopolymerisation in einer ersten Stufe von

75 bis 25 Gewichtsteilen einer Monomerenmischung aus
60 bis 99,9 Gewichtsprozent Styrol oder α -Methyl-Styrol,
0,1 bis 5 Gewichtsprozent vernetzend wirkender Comonomerer
und

39,9 bis 0 Gewichtsprozent polarer, monoolefinisch ungesättigter Monomerer auf

25 bis 50 Gewichtsteilen eines bei Raumtemperatur zähelastischen, gegebenenfalls vernetzten Homo- oder Copolymerisats, wobei gegebenenfalls auf dieses Pffropfcopolymerisat in einer zweiten Stufe

0 bis 25 Gewichtsteile weiterer polarer, monoolefinisch ungesättigter Monomerer gepfropft werden können.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Unser Zeichen: O.Z. 26 683 Dd/Wnz

6700 Ludwigshafen, 18. März 1970

Schlagfeste, transparente Vinylchloridpolymerisate

Die Erfindung betrifft schlagfeste, transparente Vinylchloridpolymerisate, die durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart einer wäßrigen Dispersion eines Ppropfcopolymerisats hergestellt werden.

In der deutschen Patentschrift 1 082 734 und in den Auslegeschriften 1 090 856 und 1 090 857 sind schlagfeste Vinylchloridpolymerisate beschrieben. Sie werden durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, in Gegenwart von wäßrigen Dispersionen bei Raumtemperatur zähelastischer, gegebenenfalls vernetzter Polymerisate hergestellt.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte stellen wertvolle Werkstoffe dar. Versucht man jedoch, diese Vinylchloridpolymerisate durch Kalandrieren zu verarbeiten, so erhält man Folien mit rauher und matter Oberfläche. Dieselben Nachteile zeigen auch Kalandrierfolien aus Vinylchloridpolymerisaten, die durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart von Doppelbindungen enthaltenden Ppropfcopolymerisaten, z.B. nach der deutschen Patentanmeldung P 17.70.999 hergestellt worden waren.

Vinylchloridpolymerisate, die durch Pfropfen von Vinylchlorid auf 1,3-Dien-polymere schlagfest modifiziert worden waren, zeigen darüberhinaus noch eine sehr starke Neigung zum Vergilben und zum Verspröden, wenn sie längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man schlagfeste, transparente Vinylchloridpolymerisate, die zur Herstellung von Kalanderfolien geeignet sind, erhält, wenn man Vinylchlorid, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20 Gewichtsprozent an üblichen Comonomeren, in wäßriger Suspension in Gegenwart eines elastomeren, im wesentlichen gesättigten Pfropfcopolymerisates polymerisiert. Dieses Pfropfcopolymerisat soll 2 bis 25 Gewichtsprozent des Feststoffgehaltes im Endprodukt ausmachen. Es wird hergestellt durch Pfropfcopolymerisation in einer ersten Stufe von

- 75 bis 25 Gewichtsteilen einer Monomerenmischung aus
 - 60 bis 99,9 Gewichtsprozent Styrol oder α -Methyl-Styrol,
 - 0,1 bis 5 Gewichtsprozent vernetzend wirkender Comonomerer und
 - 39,9 bis 0 Gewichtsprozent monoolefinisch ungesättigter Monomerer auf
- 25 bis 50 Gewichtsteile eines bei Raumtemperatur zähelastischen, gegebenenfalls vernetzten Homo- oder Copolymerisates, wobei auf dieses Pfropfcopolymerisat gegebenenfalls in einer zweiten Stufe
- 0 bis 25 Gewichtsteile weiterer polarer, monoolefinisch ungesättigter Monomerer gepfropft werden können.

Die Suspensionspolymerisation des Vinylchlorids in Gegenwart der wäßrigen Dispersion des Pfropfcopolymerisates wird nach üblichen Methoden durchgeführt, wobei die üblichen Initiatoren und Suspensionsstabilisatoren verwendet werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 30 und 80°C in Abwesenheit von Luftsauerstoff. Statt Vinylchlorid allein können auch Gemische von Vinylchlorid mit bis zu 20 Gewichtsprozent an üblichen Comonomeren, wie Vinyläther, Vinylester, Acrylester, Acrylnitril oder Propylen polymerisiert werden.

Die Polymerisation wird in Gegenwart einer wäßrigen Dispersion eines Pfropfcopolymerisates durchgeführt, wobei die Menge des

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.